

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE
PRIORITÉ
PRÉSENTÉ OU TRANSMIS
CONFORMÉMENT À LA RÈGLE
17.1. a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



|



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

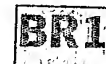
BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*03

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 @ W / 210502

REMISE DES PIÈCES DATE 19 DEC 2003 LIEU 75 INPI PARIS 34 SP N° D'ENREGISTREMENT 0315048 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 19 DEC. 2003 PAR L'INPI		19 DEC 2003 Révisé à l'INPI 19 DEC 2003		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire	
Vos références pour ce dossier (facultatif) 37 246/1512/JPJ/DM		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE CABINET JOLLY 54, Rue de Clichy 75009 PARIS			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes			
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale		N°		Date	
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°		Date	
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>		Date	
Demande de brevet initiale		N°		Date	
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé catalytique de purification des hydrocarbures légers.					
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date			
		N°			
		Pays ou organisation Date			
		N°			
		Pays ou organisation Date			
		N°			
		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale			
		<input type="checkbox"/> Personne physique			
Nom ou dénomination sociale		TOTAL FRANCE			
Prénoms					
Forme juridique		Société Anonyme			
N° SIREN					
Code APE-NAF					
Domicile ou siège		Rue Code postal et ville Pays			
		TOUR TOTAL 24, Cours Michelet 92180 PUTEAUX			
Nationalité		FRANCE Française			
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)					
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»					

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

RECEVÉ
19 DEC 2003
DATE 75 INPI PARIS 34 SP
LIEU 0315048
N° D'ENREGISTREMENT
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 210502

6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		CABINET JOLLY
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		
Adresse	Rue	54, Rue de Clichy
	Code postal et ville	75 15 10 10 19 PARIS
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		
N° de télécopie (facultatif)		
Adresse électronique (facultatif)		
7 INVENTEUR(S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence): AG [] [] [] [] [] []
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI
Jean-Pierre JOLLY C.P.I N° 92.1122		Marie Le MARCHAND

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

Procédé catalytique de purification des hydrocarbures légers

La présente invention concerne un procédé catalytique de purification des hydrocarbures légers contenant des composés réfractaires soufrés et/ou azotés, comme les composés thiophéniques et les composés de type pyrrole. Elle concerne également la régénération du catalyseur utilisé dans ce procédé et son activation. Ce procédé est destiné plus particulièrement aux traitements des essences, notamment des essences issues du craquage catalytique, et des hydrocarbures issus du vapocraquage des naphthas contenant des composés réfractaires.

Par composés réfractaires, on entend le thiophène, le benzothiophène et leurs dérivés alkylés, ainsi que le pyrrole et ses dérivés, benzopyrrole et carbazole, éventuellement alkylés.

Usuellement, des quantités non négligeables de ces essences thiophéniques sont introduites dans des essences de distillation directe plus désulfurées, qui sont vendues dans les réseaux de stations services, et ce sont, pour l'essentiel, ces composés thiophéniques contenus dans les essences thiophéniques qui génèrent du dioxyde de soufre à l'échappement des automobiles. Les composés azotés présents dans ces produits sont connus, eux, pour leur effet néfaste au regard de l'activité et de la durée de vie des catalyseurs utilisés.

Par ailleurs, ces composés réfractaires sont bien connus des industriels pour la difficulté qu'il y a à les extraire. Il est cependant de plus en plus nécessaire d'éliminer ces composés des hydrocarbures légers, car, notamment pour les composés soufrés réfractaires, les restrictions environnementales, aussi bien en Europe qu'aux USA ou au Japon, et même ailleurs, sur les rejets de soufre à l'atmosphère, deviennent de plus en plus drastiques. Actuellement, la limite maximum tolérée dans les essences est de 150 ppm en soufre total. Les organismes internationaux demandent toutefois de limiter le soufre dans les essences à moins de 50 ppm de soufre total à l'horizon 2005 et prévoient une limitation à moins de 10 ppm de soufre total dès 2009 pour la totalité des productions. Dans les hydrocarbures thiophéniques, par exemple essences ou naphthas, ces teneurs sont bien supérieures à 100 ppm et, en général, elles sont comprises entre 100 et 1000 ppm de soufre total.

La formation de mélanges avec des essences désulfurées et déazotées est le seul moyen pour éliminer les stocks d'essences issues du craquage catalytique à l'état fluide ou FCC ou encore les essences de pyrolyse.

5 Pour enlever le thiophène et ses dérivés des essences thiophéniques, il a été proposé, dans le brevet U.S. N°6.338.788, d'extraire les composés thiophéniques de la charge en mélangeant celle-ci avec un électrolyte et un solvant. Le mélange ainsi formé est introduit dans une cellule électrochimique, de façon à oligomériser les composés
10 thiophéniques. Ces oligomères sont éliminés ultérieurement de la charge. Le mélange électrolyte/solvant récupéré peut être recyclé dans un nouveau mélange avec la charge à traiter. Les solvants préférés sont généralement des composés aptes à complexer des composés aromatiques contenus dans les hydrocarbures, tels que des carbonates d'alkylènes, des benzonitriles, des sulfolanes ou encore des dérivés de la
15 morpholine. Comme sels, les sels de tétraalkylammonium sont utilisés, comme les fluoroborates, les fluorophosphates ou les halogénures. Outre la difficulté à mettre en œuvre cette technique avec une cellule électrochimique à l'échelle industrielle, un tel procédé devient
20 rédhibitoire pour des raffineurs, quand il est nécessaire de se procurer les solvants et électrolytes nécessaires, mais aussi de les recycler pour des questions de protection de l'environnement.

Une autre solution possible est celle qui a été exposée dans le brevet U.S. N°4.188.285. On y propose de retirer les thiophènes des
25 essences, en mettant en contact l'essence de C₅ à C₇ avec un catalyseur constitué d'une zéolithe de type faujasite Y échangée avec de l'argent, à une température comprise entre 20 et 370 °C, et à une vitesse spatiale horaire comprise entre 0,1 et 20. Ici, l'atome d'argent est échangé sur la faujasite. Dans une telle opération, le taux d'oléfines reste inchangé
30 avant et après traitement de l'essence. Dans ce brevet, il s'agit d'adsorber le thiophène et ses dérivés alkylés sur la zéolithe Y échangée avec les ions Ag⁺ et Cu²⁺ en utilisant les phénomènes de complexation utilisant la formation de liaisons π , le cuivre étant réduit en Cu⁺ comme décrit par Ralph T. Yang et collaborateurs, dans Science & Technology,
35 vol.301, p.79, et dans Ind.Eng.Chem.Res. 2001, 40,6236-6239, ou encore par A.Hernandez-Maldonado et collaborateurs, dans Ind.Chem.Res. 2003, 42, 3103-3110.

La Demanderesse, elle, a étudié un procédé de purification des hydrocarbures légers contenant des composés réfractaires soufrés et/ou azotés, qui vise à alourdir ces composés connus pour être réfractaires aux procédés d'hydrotraitement usuels, par polymérisation oxydative de ceux-ci, afin de les extraire plus facilement de ces hydrocarbures. Dans ce procédé de purification, la Demanderesse vise à la fois la désulfuration et la déazotation, mais aussi le maintien de l'activité catalytique des catalyseurs utilisés, en combinant cette réaction catalytique avec un procédé de régénération et d'activation du catalyseur utilisé.

La présente invention a donc pour objet un procédé de purification des hydrocarbures légers de point de coupe compris entre 20 à 250°C, contenant des composés soufrés et/ou azotés réfractaires, en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polymérisation oxydative des composés comprenant un groupement -X-CH= dans un cycle hydrocarboné de 5 ou 6 atomes, où X représente un atome de soufre ou d'azote, en présence d'au moins un cation métallique oxydant, une étape d'élimination des hydrocarbures des polymères formés et du cation métallique et une étape d'oxydation du cation métallique, ces étapes étant réalisées dans cet ordre, chacune de ces étapes pouvant être combinée avec au moins l'étape suivante.

Dans le cadre de la présente invention, les composés comprenant un groupement -X-CH= dans un cycle hydrocarboné de 5 à 6 atomes sont des composés thiophéniques, allant du thiophène à ses dérivés alkylés ou arylalkylés, et des composés pyrroliques, allant du pyrrole à ses dérivés alkylés ou arylalkylés, généralement présents dans les hydrocarbures et constituant des produits réfractaires aux traitements hydrogénants classiques de désulfuration.

Pour mettre en œuvre l'invention, les cations métalliques sont introduits sous forme liquide, dispersés ou dissous dans un liquide aqueux ou organique ou encore supportés sur un solide. Le procédé selon l'invention est donc un procédé polyphasique à deux ou trois phases, selon que les cations métalliques sont déposés ou non sur le catalyseur avant le début de la réaction mise en œuvre dans ce procédé, à savoir une polymérisation des composés soufrés et/ou azotés.

Dans le cadre de la présente invention, la réaction de polymérisation se fait dès la température ambiante, sous pression atmosphérique, à une vitesse spaciale horaire (vvh) d'au moins $0,1h^{-1}$.

5 De façon générale, pour que les cations métalliques polymérisent les composés soufrés et/ou azotés, le cation métallique oxydant présente un potentiel rédox inférieur ou égal à celui de la molécule à polymériser dans le milieu réactionnel.

10 Pour atteindre de tels potentiels rédox permettant la polymérisation des composés thiophéniques ou pyrroliques, le cation métallique est choisi parmi les cations d'éléments métalliques du groupe constitué par le fer, le cuivre, le molybdène, le cérium, le manganèse et le vanadium, chacun de ces métaux devant être présent dans la réaction avec un degré d'oxydation d'au moins 2. Ces cations métalliques sont utilisés sous forme de sels du groupe constitué par les
15 halogénures, les nitrates, les citrates, les carboxylates, les phosphates, les sulfates, les persulfates, les borates, les perborates et les complexes bi- et polydentates sous forme linéaire ou cyclique, comprenant des atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène comme élément de coordination. Par complexes bi- et polydentates, on entend, sans que
20 ceci ait un caractère limitatif, les phtalocyanines, les porphirines, les cyclames, les bi-pyridines et les complexes de Saler.

Lorsque le cation métallique est introduit à l'état dispersé ou en solution dans l'eau, la réaction de polymérisation est
25 biphasique, liquide/liquide organique/aqueux, et les polymères formés et les cations oxydants peuvent être éliminés par décantation de phases séparées, par filtration et/ou extraction selon des techniques connues en soi de l'homme du métier.

Dans une autre forme de réalisation de l'invention, le procédé est mis en œuvre en présence d'un solide choisi dans le groupe constitué
30 par le charbon, les argiles, les zéolithes, les tamis moléculaires, les silices alumines amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les silices-magnésies, et les aluminophosphates. Ce solide peut supporter les sels des cations métalliques nécessaires à l'invention, qu'il y ait interaction ou non entre ces cations et ces solides.

35 Dans une forme de mise en œuvre préférée, les cations métalliques ont été avantageusement échangés avec les protons présents sur le support, puis ont été oxydés avant utilisation, ce qui permet d'obtenir

un état d'oxydation de ces métaux supérieur ou égal à deux. Cet état d'oxydation est essentiel pour que la réaction de polymérisation se produise dans les hydrocarbures, comme l'avait déjà constaté M. Bein pour des milieux moins complexes que les hydrocarbures issus de la distillation du pétrole, dans son article de *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol.102, 1996, pp 295-319.

L'avantage d'un procédé utilisant le cation métallique échangé avec un solide support est de pouvoir transposer la réaction de polymérisation dans des conditions habituelles de l'homme du métier du raffinage, c'est-à-dire travailler avec un lit catalytique du type de ceux utilisés dans le raffinage. Un autre avantage est de pouvoir envisager de régénérer et réactiver le catalyseur in situ ou ex situ de ces cations métalliques supportés.

Comme support de ces cations métalliques, on peut choisir des solides cristallins ou amorphes, échangeurs de cations, contenant au moins un métal du groupe d'éléments constitué par le silicium, l'aluminium, le zirconium, le titane, le germanium, le gallium et le bore, pris seuls ou en combinaison, et dont la surface spécifique est d'au moins 10 cm²/g.

De préférence, ces supports sont choisis parmi les argiles, dont les bentonites, et les zéolithes, dont les Sapo, Alpo et Beta, et les mésoporeux, par exemple du type MCM 41, les tamis moléculaires, les silices aluminées amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les silices-magnésies, ces solides présentant une taille de pores comprise entre 1,5 nm et 200 nm.

Pour obtenir de tels cations supportés, il est nécessaire de mettre en contact le solide avec des sels de cation métallique sous forme d'une solution aqueuse ou organique, les sels étant choisis parmi les nitrates, carboxylates, sulfates, persulfates, citrates, phosphates, borates, perborates et halogénures de métaux, dont le fer, le cuivre, le molybdène, le manganèse, le vanadium et le cérium. Les sels préférés sont choisis parmi le chlorure ferrique, le chlorure cuivreux, le chlorure de molybdène, l'oxychlorure de vanadium et le chlorure de cérium.

De préférence, la quantité de cation métallique présente sur le support peut varier de 0,1 % à 30 % en poids du métal correspondant au dit cation.

De tels cations supportés peuvent agir dans un procédé en lit fixe, en lit mobile, en lit fluidisé ou en suspension dans un liquide.

5 Au cours de la polymérisation des composés soufrés et/ou azotés, les polymères formés sont entraînés en suspension dans l'hydrocarbure ou déposés sur le solide. Ils peuvent donc être extraits, décantés, filtrés ou même distillés, afin d'être éliminés de l'hydrocarbure ainsi purifié. Lorsque les polymères formés sont déposés sur le solide, l'étape d'élimination consiste à extraire les polymères déposés sur le catalyseur par lavage au solvant, notamment par la charge, par désorption par un
10 courant de gaz inerte choisi parmi l'hélium, l'azote, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, à une température supérieure à 100°C, et/ou par combustion par injection d'air ou d'oxygène sur le catalyseur, de préférence après élimination des hydrocarbures légers encore présents sur ce catalyseur.

15 Pour ramener ou maintenir le cation supporté dans un état d'oxydation suffisant pour que la réaction de polymérisation se produise normalement, on oxyde le cation métallique. Cette étape d'oxydation du cation métallique, supporté ou non, consiste à remettre les cations métalliques dans un degré d'oxydation d'au moins 2, par oxydation, en
20 injectant de l'air ou des liquides contenant des peroxydes ou d'autres cations métalliques plus oxydants, éventuellement en augmentant la température du catalyseur.

 Dans une forme préférée de mise en œuvre de l'invention, il est possible que des étapes prises seules ou en combinaison se combinent
25 en un procédé continu ou discontinu. Ainsi, à la fin de l'étape d'oxydation des métaux, le cation métallique oxydé est directement réutilisé pour une nouvelle étape de polymérisation oxydative. En outre, on ne sortirait pas du cadre de l'invention en mettant en œuvre simultanément certaines étapes du procédé, comme, par exemple, la
30 première étape de polymérisation oxydative et la deuxième étape d'élimination des polymères obtenus, qui sont présents dans la phase liquide et/ou sur le support, lorsqu'un support est utilisé. Il en est de même si on combine l'étape d'élimination de polymères obtenus et la troisième étape d'oxydation du cation métallique. Entre également dans
35 le cadre de la présente invention une forme de mise en œuvre du procédé combinant simultanément la troisième et la première étape, ou

même les trois étapes selon le type de lit fixe ou mobile qu'il est possible de mettre en œuvre.

Un autre objet de l'invention est l'application de ce procédé au traitement de finition des flux industriels contenant des composés réfractaires soufrés et/ou azotés. Plus particulièrement, ce procédé peut être utilisé pour la désulfuration/déazotation des essences produites par le craquage catalytique et des effluents de vapocraqueur, notamment des essences de pyrolyse. Ce procédé peut également être appliqué comme traitement de finition des effluents aromatiques de type benzène, toluène et xylène.

L'Exemple donné ci-après, vise à illustrer l'invention, sans toutefois vouloir en limiter la portée.

EXEMPLE

Le présent exemple décrit plusieurs formes de mise en œuvre du procédé de l'invention, utilisant divers cations oxydants, et, leur efficacité vis-à-vis de la désulfuration et/ou de la déazotation.

Essai I :

Une poudre de FeCl_3 est mise en suspension dans une essence de craquage catalytique ou LCCS par mélange à une température de 25°C . Le rapport Fe/S (soufre total dans le LCCS) est de 16 atomes de Fe par atome de soufre (16 atomes/atome).

Essai II :

Du FeCl_3 anhydre est déposé sur de la silice : le cation supporté ainsi formé est mis en mélange avec du LCCS à 40°C . Le rapport Fe/S est de 13 atomes/atome.

Essai III :

Du FeCl_3 anhydre est déposé sur du charbon activé : le cation supporté ainsi formé est mis en mélange avec du LCCS à 40°C . Le rapport Fe/S est de 13 atomes/atome.

Essai IV :

On charge une zéolite β au sodium, sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, dans un réacteur tubulaire, et on y fait circuler du LCCS à une vitesse spatiale horaire de $1,2\text{h}^{-1}$ et à une température d'environ 25°C , à la pression atmosphérique. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 3 heures de circulation et après 15 heures.

Essai V :

On charge une zéolite β au sodium sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, dans un réacteur tubulaire, et on y fait circuler du LCCS à une vitesse spatiale horaire de 1,2h⁻¹ et à une température d'environ 150°C, sous pression atmosphérique. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 1h30 de circulation et après 14 heures.

Essai VI :

On répète l'essai V quatre fois, chaque essai durant 7 heures. Le cation supporté est réactivé selon les étapes 2 et 3 décrites ci-dessus, ces étapes étant simultanées et réalisées sous circulation d'air, pendant 5 heures, à 350°C.

On charge la zéolite β au sodium échangée au cuivre II ainsi réactivée dans un réacteur tubulaire et on y fait circuler de nouveau du LCCS à une vitesse spatiale horaire de 1,2h⁻¹ et à une température d'environ 150°C, sous pression atmosphérique. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 1h30 de circulation et après 3,5 heures.

Essai VII :

Une zéolite β initialement sous forme protonée, de taille de particules variant de 0,15 à 0,5 mm, est échangée avec de l'acétate de cuivre, puis est mélangée avec du LCCS à une température d'environ 40°C, sous pression atmosphérique. Le rapport Cu/S est de 0,96 atome/atome. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 7 heures.

ESSAI VIII :

On mélange une zéolite β au sodium sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, avec du LCCS à 40°C. Le rapport Cu/S est de 10,3 atomes/atome. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 6 heures.

ESSAI IX :

On mélange une zéolite β au sodium, sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, avec du LCCS à 40°C. Le rapport Cu/S est de 30,8 atomes/atome. Les analyses de soufre et/ou d'azote sur l'effluent sont réalisées après 5 heures 30 minutes.

ESSAI X :

On mélange à 40°C une zéolite β au sodium, sous forme de particules de 0,15 à 0,5 mm, échangée avec de l'acétate de cuivre, avec un fluide modèle contenant, en % en poids, 0,5 % de thiophène, 0,5 % de dodécane et 99 % de toluène. Le rapport Cu/S est de 1,5 atome/atome. Les analyses de thiophène et de mercaptans sur l'effluent sont réalisées après 6 heures 30 minutes.

ESSAI XI :

On met en émulsion à température ambiante 202g de solution organique contenant en % en poids, 99 % de toluène, 0,5 % de pyrrole et 0,5 % de n-décane, avec 112 g de solution aqueuse de FeCl_3 à 6,4 % en poids. Le rapport Fe/N est de 2,94 atomes/atome. Les analyses d'azote total sont faites après 5 heures.

ESSAI XII :

On met en émulsion à température ambiante 200g de solution organique contenant, en % en poids, 99 % de toluène, 0,5 % de pyrrole et 0,5% de n-décane, avec une solution aqueuse de $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ à 30 % en poids. Le rapport Ce/N est de 4,7 atomes/atome. Les analyses d'azote total sont faites après 40 minutes.

ESSAI XIII :

On disperse 4,3 g de FeCl_3 anhydre en poudre dans 183 g d'une solution contenant, en % en poids, 99,25% de toluène, 0,5% de thiophène et 0,25% de dodécane, à 30°C. Le rapport Fe/S est de 2,45 atomes/atome. Les analyses de soufre total sont faites après 2 heures.

ESSAI XIV :

Une zéolite β , initialement sous forme protonée, en poudre, est échangée avec de l'acétate de cuivre, puis est mélangée avec 200g d'une solution contenant, en % en poids, 99,25% de toluène, 0,5% de thiophène et 0,25% de dodécane, à une température d'environ 40°C et à pression atmosphérique. Le rapport Cu/S est de 0,8 atome/atome. Les analyses de soufre total sont faites après 4 heures.

Les résultats en désulfuration et en déazotation sont donnés dans le Tableau ci-après, où les teneurs en soufre et en azote sont exprimées en p.p.m.

TABLEAU

Essai	S(total)		S(thiophène)		S(2+3méthylthiophène)		N(total)	
	(entrée)	(sortie)	(entrée)	(sortie)	(entrée)	(sortie)	(entrée)	(sortie)
I	121	94	60	54	50	35	-	-
II	121	80	60	49	50	35	-	-
III	121	97	60	46	50	46	-	-
IV	113	70	53	28	50	36	-	-
	113	93	53	44	50	36	-	-
V	121	31	57	23	53	6	-	-
	121	76	57	35	53	37	-	-
VI	105	46	-	-	-	-	-	-
	105	70	-	-	-	-	17	1,7
VII	215	166	39	26	122	117	-	-
VIII	121	84	60	40	50	36	-	-
IX	121	93	57	36	53	49	-	-
X	-	-	2074	1064	-	-	-	-
XI	-	-		-	-	-	1050	597
XII	-	-	-	-	-	-	1050	177
XIII	-	-	1900	733	-	-	-	-
XIV	-	-	1900	488				

REVENDECATIONS

1 - Procédé de purification des hydrocarbures légers de coupe comprise entre 20 et 250°C, contenant des composés réfractaires soufrés et/ou azotés, en présence d'un catalyseur, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de polymérisation oxydative des composés comprenant un groupement $-X-CH=$ dans un cycle hydrocarboné de 5 ou 6 atomes, où X représente un atome de soufre ou d'azote, en présence d'au moins un cation métallique oxydant, une étape d'élimination des hydrocarbures des polymères formés et du cation métallique et une étape d'oxydation du cation métallique, ces étapes étant réalisées dans cet ordre, chacune de ces étapes pouvant être combinée avec au moins l'étape suivante.

2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les cations métalliques sont introduits sous forme liquide, à l'état dispersé ou dissous dans un liquide aqueux ou organique, ou encore supportés sur un solide.

3 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le cation métallique oxydant présente un potentiel rédox inférieur ou égal à celui de la molécule à polymériser dans le milieu réactionnel.

4 - Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le cation métallique est un cation d'un élément métallique du groupe constitué par le fer, le cuivre, le molybdène, le manganèse, le cérium et le vanadium, avec un degré d'oxydation d'au moins 2.

5 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le cation métallique est utilisé sous forme d'halogénure, de nitrate, de citrate, de carboxylate, de phosphate, de sulfate, de persulfate, de borate, de perborate, de complexe bi- et polydentate sous forme linéaire ou cyclique, comprenant des atomes d'azote, de soufre et/ou d'oxygène comme élément de coordination.

6 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, lorsque le cation métallique est introduit dispersé ou en solution dans l'eau, la réaction de polymérisation est biphasique, et les polymères formés et les cations oxydants sont éliminés par décantation, filtration et/ou extraction.

7 - Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est effectuée en présence d'un solide choisi dans le groupe constitué par le charbon, les argiles, les zéolithes, les

tamis moléculaires, les silices alumines amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les silices-magnésies, et les aluminophosphates.

5 8 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le cation métallique est supporté sur un solide cristallin ou amorphe échangeur de cations, contenant au moins un métal du groupe d'éléments constitué par le silicium, l'aluminium, le zirconium, le titane, le germanium, le gallium et le bore, seuls ou en combinaison, et dont la surface spécifique est d'au moins $10 \text{ cm}^2/\text{g}$.

10 9 - Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le solide est choisi parmi les argiles, dont les bentonites, les zéolithes, dont les Sapo, Alpo et Beta et les mésoporeux, les tamis moléculaires, les silices alumines amorphes, les silicates alcalins, les silices-borates, les silices-magnésies, ce solide présentant une taille de pores variant de 1,5 nm à 200 nm.

15 10 - Procédé selon les revendications 8 et 9, caractérisé en ce que le cation métallique supporté est obtenu en mettant en contact le solide avec des sels de cation métallique sous forme d'une solution aqueuse ou organique, les sels étant choisis parmi les nitrates, carboxylates, sulfates, persulfates, borates, perborates, citrates, phosphates et
20 halogénures de métaux, dont le fer, le cuivre, le molybdène, le manganèse, le vanadium et le cérium.

25 11 - Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que le sel métallique est choisi parmi le chlorure ferrique, le chlorure cuivreux, le chlorure de molybdène, l'oxychlorure de vanadium et le chlorure de cérium.

12 - Procédé selon l'une des revendications 8 à 11, caractérisé en ce que le cation métallique supporté contient de 0,1 % à 30 % en poids du métal correspondant au dit cation.

30 13 - Procédé selon l'une des revendications 8 à 12, caractérisé en ce que le cation supporté est utilisé en lit fixe, en lit mobile, en lit fluidisé ou en suspension dans un liquide.

35 14 - Procédé selon l'une des revendications 8 à 13, caractérisé en ce que l'étape d'élimination des polymères déposés sur le solide supportant le cation consiste à extraire ces polymères par lavage au solvant, notamment par la charge, par désorption par un courant gazeux inerte choisi parmi l'hélium, l'azote, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau, à une température supérieure à 100°C , et/ou par

combustion par injection d'air ou d'oxygène sur le catalyseur, de préférence après élimination des hydrocarbures légers encore présents sur le catalyseur.

5 15- Procédé selon les revendications 8 à 14, caractérisé en ce que l'étape de polymérisation des composés réfractaires est suivie par une élimination des polymères formés présents dans l'hydrocarbure traité, soit par décantation, soit par filtration, soit par extraction au solvant, soit encore par distillation.

10 16 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que l'étape d'oxydation du cation métallique, supporté ou non, consiste à remettre les cations métalliques dans un degré d'oxydation d'au moins 2 par oxydation, en injectant de l'air ou des liquides contenant des peroxydes ou d'autres cations métalliques plus oxydants, éventuellement en augmentant la température du catalyseur.

15 17 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que les étapes du procédé, prises seules ou en combinaison, se combinent en un procédé continu ou discontinu.

20 18 - Procédé selon l'une des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que le cation métallique, supporté ou non, est réutilisé dans la première étape du procédé.

19 - Application du procédé selon l'une des revendications 1 à 18, comme traitement de finition des flux industriels contenant des composés réfractaires soufrés et/ou azotés.

25 20 - Application selon la revendication 19 aux essences de FCC et aux effluents de vapocraqueur, notamment aux essences de pyrolyse.

21 - Application selon la revendication 19, comme traitement de finition des effluents aromatiques de type benzène, toluène et xylène.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION**CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1./01(À fournir dans le cas où les demandeurs et
les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		37246/1512/JPJ/CHS
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0315048
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Procédé catalytique de purification des hydrocarbures légers.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : SOCIETE ANONYME DITE : TOTAL FRANCE TOUR TOTAL 24, Cours Michelet 92800 PUTEAUX		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
<input checked="" type="checkbox"/> 1	Nom	VERMEIREN
	Prénoms	Walter
Adresse	Rue	Winningstraat 4
	Code postal et ville	B 13 15 10 HOUTHAIEN-HELCHETEREN - BELGIQUE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 2	Nom	SEIJNHAEVE
	Prénoms	François
Adresse	Rue	Rue des étanches 33
	Code postal et ville	B 15 13 18 10 FERNELMONT - BELGIQUE
Société d'appartenance (facultatif)		
<input checked="" type="checkbox"/> 3	Nom	DUJARDIN
	Prénoms	Christophe
Adresse	Rue	La croix blanche
	Code postal et ville	15 10 25 10 SAINT-JORES - FRANCE
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU(S) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) LE 19 DECEMBRE 2003 Jean-Pierre JOLLY C.P.I N° 92.1122		

PCT/FR2004/003232

